

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
3. Juni 2004 (03.06.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/045283 A2

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: A01N

(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; 67056 Ludwigshafen (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/012776

(22) Internationales Anmeldedatum:
14. November 2003 (14.11.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
102 53 587 15. November 2002 (15.11.2002) DE

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): TORMO I BLASCO, Jordi [DE/DE]; Carl-Benz-Str. 10-3, 69514 Laudenbach (DE). GROTE, Thomas [DE/DE]; Im Hoehnhausen 18, 67157 Wachenheim (DE). AMMERMAN, Eberhard [DE/DE]; Von-Gagern-Str.2, 64646 Heppenheim (DE). STIERL, Reinhard [DE/DE]; Jahnstr. 8, 67251 Freinsheim (DE). STRATHMANN, Siegfried [DE/DE]; Donnersbergstr.9, 67117 Limburgerhof (DE). SCHÖFL, Ulrich [DE/DE]; Luftschiffing 22c, 68782 Brühl (DE).

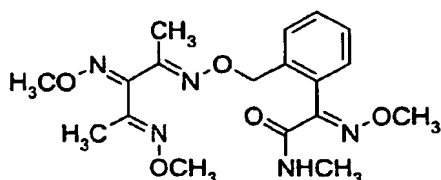
Veröffentlicht:

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts

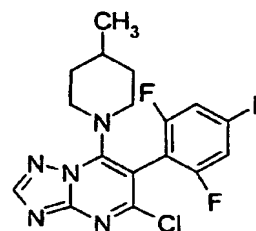
Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: FUNGICIDAL MIXTURES FOR CONTROLLING RICE PATHOGENS

(54) Bezeichnung: FUNGIZIDE MISCHUNGEN ZUR BEKÄMPFUNG VON REISPATHOGENEN



(I)



(II)

(57) Abstract: The invention relates to fungicidal mixtures for controlling rice pathogens, said mixtures containing 1) the compound of formula (I), and 2) the compound of formula (II), as active constituents in a synergistically effective quantity. The invention also relates to methods for controlling pathogenic fungi using mixtures containing compound I and compound II, to the use of compounds I and II for producing such mixtures, and to agents containing said mixtures.

(57) Zusammenfassung: Fungizide Mischungen zur Bekämpfung von Reispathogenen, enthaltend als aktive Komponenten: 1) die Verbindung der Formel (I), und 2) die Verbindung der Formel (II), in einer synergistisch wirksamen Menge, Verfahren zur Bekämpfung von Schadpilzen mit Mischungen der Verbindung I mit der Verbindung II, die Verwendung der Verbindungen I und II zur Herstellung derartiger Mischungen sowie Mittel, die diese Mischungen enthalten.

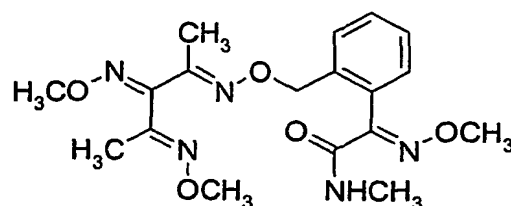
WO 2004/045283 A2

Fungizide Mischungen zur Bekämpfung von Reispathogenen

Beschreibung

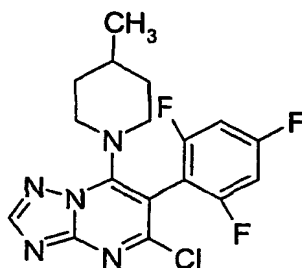
- 5 Die vorliegende Erfindung betrifft fungizide Mischungen zur Bekämpfung von Reispathogenen, enthaltend als aktive Komponenten

- 1) die Verbindung der Formel I,



10 und

- 2) die Verbindung der Formel II,



- 15 in einer synergistisch wirksamen Menge.

Außerdem betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Bekämpfung von Reispathogenen mit Mischungen der Verbindung I mit der Verbindung II und die Verwendung der Verbindung I mit der Verbindung II zur Herstellung derartiger Mischungen sowie Mittel, die diese Mischungen enthalten.

Die Verbindung der Formel I, 2-[2-(2,3-Bis-methoxyimino-1-methyl-butylidenaminoxy-methyl)-phenyl]-2-methoxyimino-N-methyl-acetamid, gehört der Klasse der Strobilurin-Wirkstoffe an, ihre Herstellung und deren Wirkung gegen Schadpilze, insbesondere gegen Reiskrankheiten, ist bekannt (WO 97/15552; common name: Orysastrobin).

Die Verbindung II, 5-Chlor-7-(4-methyl-piperidin-1-yl)-6-(2,4,6-trifluor-phenyl)-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidin, ihre Herstellung und deren Wirkung gegen Schadpilze ist ebenfalls aus der Literatur bekannt (WO 98/46607).

30

BESTÄTIGUNGSKOPIE

Mischungen von Orysastrobin mit anderen Wirkstoffen sind bekannt (WO 99/48366, WO 99/48367).

- 5 Mischungen von Triazolopyrimidinen mit verschiedenen Wirkstoffen sind aus EP-A 988 790 allgemein bekannt. Mischungen mit synthetischen Strobilurinderivaten sind von der allgemeinen Offenbarung umfasst.

- 10 Die aus EP-A 988 790 bekannten synergistischen Mischungen von Triazolopyrimidin-derivaten werden als fungizid wirksam gegen verschiedene Krankheiten von Getreide, Obst und Gemüse, insbesondere Mehltau an Weizen und Gerste oder Grauschimmel an Äpfeln beschrieben.

- 15 Aufgrund der speziellen Kultivierungsbedingungen von Reispflanzen bestehen deutlich andere Anforderungen an ein Reisfungizid als an Fungizide, die im Getreide- oder Obstbau angewandt werden. Gravierende Unterschiede bestehen in der Anwendungsmethode: In Reiskulturen wird das Fungizid üblicherweise direkt bei, oder kurz nach der Aussaat auf den Boden ausgebracht. Das Fungizid wird über die Wurzeln in die Pflanze aufgenommen und im Pflanzensaft in der Pflanze zu den zu schützenden Pflanzenteilen transportiert. Eine hohe Systemik ist daher für Reisfungizide essentiell.
- 20 Im Getreide- oder Obstbau hingegen wird das Fungizid üblicherweise auf die Blätter oder die Früchte appliziert, daher spielt in diesen Kulturen die Systemik der Wirkstoffe eine erheblich geringere Rolle.

- 25 Auch sind in Reis andere Pathogene typisch als in Getreide oder Obst. *Pyricularia oryzae* und *Corticium sasakii* (syn. *Rhizoctonia solani* AG 1-IA) sind die Erreger der am meisten verbreiteten Krankheiten von Reispflanzen. Sie treten in anderen Kulturpflanzen nicht im nennenswerten Umfang auf. *Rhizoctonia solani* ist das einzige landwirtschaftlich bedeutende Pathogen innerhalb der Unterklasse *Agaricomycetidae*. Im Gegensatz zu den meisten anderen Pilzen befällt dieser Pilz die Pflanze nicht über Sporen, sondern über eine Myzelinfektion.
- 30

Aus diesen Gründen sind Erkenntnisse zur fungiziden Aktivität von Wirkstoffen im Getreide- oder Obstbau nicht auf Reiskulturen übertragbar.

- 35 Orysastrobin ist als spezielles Reisfungizid bekannt. Im Hinblick auf eine wirkungsvolle Bekämpfung von Reispathogenen bei möglichst geringen Aufwandsmengen lagen der vorliegenden Erfindungen Mischungen von Orysastrobin als Aufgabe zugrunde, die bei verringerter Gesamtmenge an ausgebrachten Wirkstoffen eine verbesserte Wirkung gegen die Schadpilze zeigen.

40

Demgemäss wurde die eingangs definierte Wirkstoffkombination gefunden. Es wurde
außerdem gefunden, dass sich bei gleichzeitiger gemeinsamer oder getrennter An-
wendung der Verbindungen I und der Verbindung II oder bei Anwendung der Verbin-
dungen I und der Verbindung II nacheinander Schadpilze besser bekämpfen lassen als
5 mit den Einzelverbindungen.

Bevorzugt setzt man bei der Bereitstellung der Mischungen die reinen Wirkstoffe I und
II ein, denen man je nach Bedarf weitere Wirkstoffe gegen Schadpilze oder andere
Schädlinge wie Insekten, Spinntiere oder Nematoden, oder auch herbizide oder wach-
10 tumsregulierende Wirkstoffe oder Düngemittel beimischen kann.

Die Mischungen der Verbindungen I und II bzw. die gleichzeitige gemeinsame oder
getrennte Verwendung der Verbindungen I und der Verbindung II zeichnen sich aus
durch eine hervorragende Wirksamkeit gegen Schadpilze aus der Klasse der *Ascomy-*
15 *ceten*, *Deuteromyceten* und *Basidiomyceten*. Sie weisen hohe Systemik auf und kön-
nen daher zur Saatgutbehandlung, wie auch als Blatt- und Bodenfungizide eingesetzt
werden.

Besondere Bedeutung haben sie für die Bekämpfung von Schadpilzen an Reispflanzen
20 und an deren Saatgut, wie *Bipolaris*- und *Drechslera*-Arten. Sie lassen sich besonders
vorteilhaft zur Bekämpfung von *Pyricularia oryzae*, dem Verursacher des Reisbrands,
und der Blattscheidenkrankheit an Reis, verursacht durch *Corticium sasakii* (syn. *Rhi-*
zoctonia solani), einsetzen.

25 Die Verbindungen I und die Verbindung II können gleichzeitig gemeinsam oder ge-
trennt oder nacheinander aufgebracht werden, wobei die Reihenfolge bei getrennter
Applikation im allgemeinen keine Auswirkung auf den Bekämpfungserfolg hat.

Die Verbindungen I und die Verbindung II werden üblicherweise in einem Gewichtsver-
30 hältnis von 100:1 bis 1:100, vorzugsweise 20:1 bis 1:50, insbesondere 5:1 bis 1:20
angewandt.

Die Aufwandmengen der erfindungsgemäßen Mischungen liegen je nach Art der Ver-
bindung und des gewünschten Effekts bei 5 g/ha bis 2000 g/ha, vorzugsweise 50 bis
35 1500 g/ha, insbesondere 50 bis 750 g/ha.

Die Aufwandmengen für die Verbindung I liegen entsprechend in der Regel bei 1 bis
1000 g/ha, vorzugsweise 10 bis 750 g/ha, insbesondere 20 bis 500 g/ha.

Die Aufwandmengen für die Verbindung II liegen entsprechend in der Regel bei 1 bis 1000 g/ha, vorzugsweise 10 bis 750 g/ha, insbesondere 20 bis 500 g/ha.

Bei der Saatgutbehandlung werden im allgemeinen Aufwandmengen an Mischung von
5 0,001 bis 1 g/kg Saatgut, vorzugsweise 0,01 bis 0,5 g/kg, insbesondere 0,01 bis 0,1 g/kg verwendet.

Bei der Bekämpfung für Pflanzen pathogener Schadpilze erfolgt die getrennte oder gemeinsame Applikation der Verbindungen I und II oder der Mischungen aus den Ver-
10 bindungen I und II durch Besprühen oder Bestäuben der Samen, der Sämlinge, der Pflanzen oder der Böden vor oder nach der Aussaat der Pflanzen oder vor oder nach dem Auflaufen der Pflanzen. Bei der Anwendung gegen Reispilzpathogene erfolgt die Applikation der Verbindungen gemeinsam oder getrennt bevorzugt durch Granulatapplika-
tion oder Bestäuben der Böden.

15 Die erfindungsgemäßen Mischungen, bzw. die Verbindungen I und II können in die üblichen Formulierungen überführt werden, z.B. Lösungen, Emulsionen, Suspensionen, Stäube, Pulver, Pasten und Granulate. Die Anwendungsform richtet sich nach dem jeweiligen Verwendungszweck; sie soll in jedem Fall eine feine und gleichmäßige
20 Verteilung der erfindungsgemäßen Verbindung gewährleisten.

Die Formulierungen werden in bekannter Weise hergestellt, z.B. durch Verstrecken des Wirkstoffs mit Lösungsmitteln und/oder Trägerstoffen, gewünschtenfalls unter Verwen-
dung von Emulgiermitteln und Dispergiermitteln. Als Lösungsmittel / Hilfsstoffe kom-
25 men dafür im wesentlichen in Betracht:

- Wasser, aromatische Lösungsmittel (z.B. Solvesso Produkte, Xylol), Paraffine (z.B. Erdölfraktionen), Alkohole (z.B. Methanol, Butanol, Pentanol, Benzylalkohol), Ketone (z.B. Cyclohexanon, gamma-Butyrolacton), Pyrrolidone (NMP, NOP), Acetate (Glykoldiacetat), Glykole, Dimethylfettsäureamide, Fettsäuren und Fettsäureester.
30 Grundsätzlich können auch Lösungsmittelgemische verwendet werden,
- Trägerstoffe wie natürliche Gesteinsmehle (z.B. Kaoline, Tonerden, Talkum, Kreide) und synthetische Gesteinsmehle (z.B. hochdisperse Kieselsäure, Silikate); Emulgiermittel wie nichtionogene und anionische Emulgatoren (z.B. Polyoxyethylen-Fettalkohol-Ether, Alkylsulfonate und Arylsulfonate) und Dispergiermittel wie Lignin-
35 Sulfitaugen und Methylcellulose.

Als oberflächenaktive Stoffe kommen Alkali-, Erdalkali-, Ammoniumsalze von Ligninsulfonsäure, Naphthalinsulfonsäure, Phenolsulfonsäure, Dibutyl-naphthalinsulfonsäure, Alkylarylsulfonate, Alkylsulfate, Alkylsulfonate, Fettalkoholsulfate, Fettsäuren und sulfatierte Fettalkoholglykoether zum Einsatz, ferner Kondensationsprodukte von sulfonier-
40

tem Naphthalin und Naphthalinderivaten mit Formaldehyd, Kondensationsprodukte des Naphthalins bzw. der Naphthalinsulfonsäure mit Phenol und Formaldehyd, Polyoxyethylenoctylphenoether, ethoxyliertes Isooctylphenol, Octylphenol, Nonylphenol, Alkylphenolpolyglykoether, Tributylphenylpolyglykoether, Tristerylphenylpolyglykoether, Alkylarylpolyetheralkohole, Alkohol- und Fettalkoholethylenoxid-Kondensate, ethoxyliertes Rizinusöl, Polyoxyethylenalkylether, ethoxyliertes Polyoxypropylen, Laurylalkoholpolyglykoetheracetal, Sorbitester, Ligninsulfitablaugen und Methylcellulose in Betracht.

Zur Herstellung von direkt versprühbaren Lösungen, Emulsionen, Pasten oder Öldispersionen kommen Mineralölfractionen von mittlerem bis hohem Siedepunkt, wie Kerosin oder Dieselöl, ferner Kohlenteeröle sowie Öle pflanzlichen oder tierischen Ursprungs, aliphatische, cyclische und aromatische Kohlenwasserstoffe, z.B. Toluol, Xylol, Paraffin, Tetrahydronaphthalin, alkylierte Naphthaline oder deren Derivate, Methanol, Ethanol, Propanol, Butanol, Cyclohexanol, Cyclohexanon, Isophoron, stark polare Lösungsmittel, z.B. Dimethylsulfoxid, N-Methylpyrrolidon oder Wasser in Betracht.

Pulver-, Streu- und Stäubmittel können durch Mischen oder gemeinsames Vermahlen der wirksamen Substanzen mit einem festen Trägerstoff hergestellt werden.

Granulate, z.B. Umhüllungs-, Imprägnierungs- und Homogengranulate, können durch Bindung der Wirkstoffe an feste Trägerstoffe hergestellt werden. Feste Trägerstoffe sind z.B. Mineralerden, wie Kieselgele, Silikate, Talkum, Kaolin, Attaclay, Kalkstein, Kalk, Kreide, Bolus, Löß, Ton, Dolomit, Diatomeenerde, Calcium- und Magnesiumsulfat, Magnesiumoxid, gemahlene Kunststoffe, Düngemittel, wie z.B. Ammoniumsulfat, Ammoniumphosphat, Ammoniumnitrat, Harnstoffe und pflanzliche Produkte, wie Getreidemehl, Baumrinden-, Holz- und Nussschalenmehl, Cellulosepulver und andere feste Trägerstoffe.

Die Formulierungen enthalten im allgemeinen zwischen 0,01 und 95 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0,1 und 90 Gew.-% der Wirkstoffe. Die Wirkstoffe werden dabei in einer Reinheit von 90% bis 100%, vorzugsweise 95% bis 100% (nach NMR-Spektrum) eingesetzt.

Beispiele für Formulierungen sind: 1. Produkte zur Verdünnung in Wasser

A) Wasserlösliche Konzentrate (SL)

10 Gew.-Teile der Wirkstoffe werden in Wasser oder einem wasserlöslichen Lösungsmittel gelöst. Alternativ werden Netzmittel oder andere Hilfsmittel zugefügt. Bei der Verdünnung in Wasser löst sich der Wirkstoff.

B) Dispergierbare Konzentrate (DC)

20 Gew.-Teile der Wirkstoffe werden in Cyclohexanon unter Zusatz eines Dispergiermittels z.B. Polyvinylpyrrolidon gelöst. Bei Verdünnung in Wasser ergibt sich eine Dispersion.

5

C) Emulgierbare Konzentrate (EC)

15 Gew.-Teile der Wirkstoffe werden in Xylol unter Zusatz von Ca-Dodecylbenzolsulfonat und Ricinusölethoxylat (jeweils 5 %) gelöst. Bei der Verdünnung in Wasser ergibt sich eine Emulsion.

10

D) Emulsionen (EW, EO)

40 Gew.-Teile der Wirkstoffe werden in Xylol unter Zusatz von Ca-Dodecylbenzolsulfonat und Ricinusölethoxylat (jeweils 5 %) gelöst. Diese Mischung wird mittels einer Emulgiermaschine (Ultraturax) in Wasser eingebracht und zu einer homogenen Emulsion gebracht. Bei der Verdünnung in Wasser ergibt sich eine Emulsion.

15

E) Suspensionen (SC, OD)

20 Gew.-Teile der Wirkstoffe werden unter Zusatz von Dispergier- und Netzmitteln und Wasser oder einem organischen Lösungsmittel in einer Rührwerkskugelmühle zu einer feinen Wirkstoffsuspension zerkleinert. Bei der Verdünnung in Wasser ergibt sich eine stabile Suspension des Wirkstoffs.

20

F) Wasserdispergierbare und wasserlösliche Granulate (WG, SG)

50 Gew.-Teile der Wirkstoffe werden unter Zusatz von Dispergier- und Netzmitteln fein gemahlen und mittels technischer Geräte (z.B. Extrusion, Sprühturm, Wirbelschicht) als wasserdispergierbare oder wasserlösliche Granulate hergestellt. Bei der Verdünnung in Wasser ergibt sich eine stabile Dispersion oder Lösung des Wirkstoffs.

25

G) Wasserdispergierbare und wasserlösliche Pulver (WP, SP)

75 Gew.-Teile der Wirkstoffe werden unter Zusatz von Dispergier- und Netzmitteln sowie Kieselsäuregel in einer Rotor-Strator Mühle vermahlen. Bei der Verdünnung in Wasser ergibt sich eine stabile Dispersion oder Lösung des Wirkstoffs.

30

2. Produkte für die Direktapplikation

35

H) Stäube (DP)

5 Gew.-Teile der Wirkstoffe werden fein gemahlen und mit 95 % feinteiligem Kaolin innig vermischt. Man erhält dadurch ein Stäubmittel.

I) Granulate (GR, FG, GG, MG)

0.5 Gew.-Teile der Wirkstoffe werden fein gemahlen und mit 95.5 % Trägerstoffe verbunden. Gängige Verfahren sind dabei die Extrusion, die Sprühtrocknung oder die Wirbelschicht. Man erhält dadurch ein Granulat für die Direktapplikation.

5

J) ULV- Lösungen (UL)

10 Gew.-Teile der Wirkstoffe werden in einem organischen Lösungsmittel z.B. Xylol gelöst. Dadurch erhält man ein Produkt für die Direktapplikation.

- 10 Die Wirkstoffe können als solche, in Form ihrer Formulierungen oder den daraus bereiteten Anwendungsformen, z.B. in Form von direkt versprühbaren Lösungen, Pulvern, Suspensionen oder Dispersionen, Emulsionen, Öldispersionen, Pasten, Stäubmitteln, Streumitteln, Granulaten durch Versprühen, Vernebeln, Verstäuben, Verstreuen oder
- 15 Gießen angewendet werden. Die Anwendungsformen richten sich ganz nach den Verwendungszwecken; sie sollten in jedem Fall möglichst die feinste Verteilung der erfindungsgemäßen Wirkstoffe gewährleisten.

- 20 Wässrige Anwendungsformen können aus Emulsionskonzentraten, Pasten oder netzbaren Pulvern (Spritzpulver, Öldispersionen) durch Zusatz von Wasser bereit werden. Zur Herstellung von Emulsionen, Pasten oder Öldispersionen können die Substanzen als solche oder in einem Öl oder Lösungsmittel gelöst, mittels Netz-, Haft-, Dispergier- oder Emulgiermittel in Wasser homogenisiert werden. Es können aber auch aus wirksamer Substanz Netz-, Haft-, Dispergier- oder Emulgiermittel und eventuell Lösungsmittel oder Öl bestehende Konzentrate hergestellt werden, die zur Verdünnung mit Wasser geeignet sind.
- 25

- Die Wirkstoffkonzentrationen in den anwendungsfertigen Zubereitungen können in größeren Bereichen variiert werden. Im allgemeinen liegen sie zwischen 0,0001 und 10%, vorzugsweise zwischen 0,01 und 1%.

30

Die Wirkstoffe können auch mit gutem Erfolg im Ultra-Low-Volume-Verfahren (ULV) verwendet werden, wobei es möglich ist, Formulierungen mit mehr als 95 Gew.-% Wirkstoff oder sogar den Wirkstoff ohne Zusätze auszubringen.

- 35 Zu den Wirkstoffen können Öle verschiedenen Typs, Netzmittel, Adjuvants, Herbizide, Fungizide, andere Schädlingsbekämpfungsmittel, Bakterizide, gegebenenfalls auch erst unmittelbar vor der Anwendung (Tankmix), zugesetzt werden. Diese Mittel können zu den erfindungsgemäßen Mitteln im Gewichtsverhältnis 1:10 bis 10:1 zugemischt werden.

40

Die Verbindungen I und II, bzw. die Mischungen oder die entsprechenden Formulierungen werden angewendet, indem man die Schadpilze, die von ihnen freizuhaltenden Pflanzen, Samen, Böden, Flächen, Materialien oder Räume mit einer fungizid wirksamen Menge der Mischung, bzw. der Verbindungen I und II bei getrennter Ausbringung, behandelt. Die Anwendung kann vor oder nach dem Befall durch die Schadpilze erfolgen.

Die fungizide Wirkung der Verbindung und der Mischungen lässt sich durch folgende Versuche zeigen:

Die Wirkstoffe wurden getrennt oder gemeinsam als eine Stammlösung aufbereitet mit 0,25 Gew.-% Wirkstoff in Aceton oder DMSO. Dieser Lösung wurde 1 Gew.-% Emulgator Uniperol® EL (Netzmittel mit Emulgier- und Dispergierwirkung auf der Basis ethoxylierter Alkylphenole) zugesetzt und entsprechend der gewünschten Konzentration mit Wasser verdünnt.

Anwendungsbeispiel - Protektive Wirksamkeit gegen Reisbrand verursacht durch *Pyricularia oryzae*

Blätter von in Töpfen gewachsenen Reiskeimlingen der Sorte "Tai-Nong 67" wurden mit wässriger Suspension in der unten angegebenen Wirkstoffkonzentration bis zur Tropfnässe besprüht. Am folgenden Tag wurden die Pflanzen mit einer wässrigen Sporensuspension von *Pyricularia oryzae* inokuliert. Anschließend wurden die Versuchspflanzen in Klimakammern bei 22 - 24°C und 95 - 99 % relativer Luftfeuchtigkeit für 6 Tage aufgestellt. Dann wurde das Ausmaß der Befallsentwicklung auf den Blättern visuell ermittelt.

Die Auswertung erfolgt durch Feststellung der befallenen Blattflächen in Prozent. Diese Prozent-Werte wurden in Wirkungsgrade umgerechnet.

Der Wirkungsgrad (W) wird nach der Formel von Abbot wie folgt berechnet:

$$W = (1 - \alpha/\beta) \cdot 100$$

α entspricht dem Pilzbefall der behandelten Pflanzen in % und

β entspricht dem Pilzbefall der unbehandelten (Kontroll-) Pflanzen in %

Bei einem Wirkungsgrad von 0 entspricht der Befall der behandelten Pflanzen demjenigen der unbehandelten Kontrollpflanzen; bei einem Wirkungsgrad von 100 weisen die behandelten Pflanzen keinen Befall auf.

Die zu erwartenden Wirkungsgrade der Wirkstoffmischungen werden nach der Colby Formel [R.S. Colby, Weeds 15, 20-22 (1967)] ermittelt und mit den beobachteten Wirkungsgraden verglichen.

5 Colby Formel:

$$E = x + y - x \cdot y / 100$$

- 10 E zu erwartender Wirkungsgrad, ausgedrückt in % der unbehandelten Kontrolle, beim Einsatz der Mischung aus den Wirkstoffen A und B in den Konzentrationen a und b
- x der Wirkungsgrad, ausgedrückt in % der unbehandelten Kontrolle, beim Einsatz des Wirkstoffs A in der Konzentration a
- 15 y der Wirkungsgrad, ausgedrückt in % der unbehandelten Kontrolle, beim Einsatz des Wirkstoffs B in der Konzentration b

Als Vergleichsverbindungen wurden die in EP-A 988 790 für Mischungen mit synthetischen Strobilurinderivaten vorgeschlagenen Verbindungen A und B verwendet:

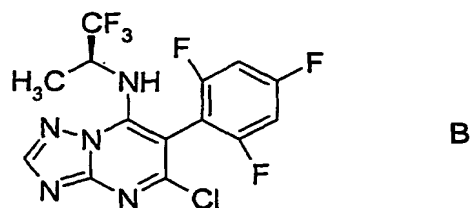
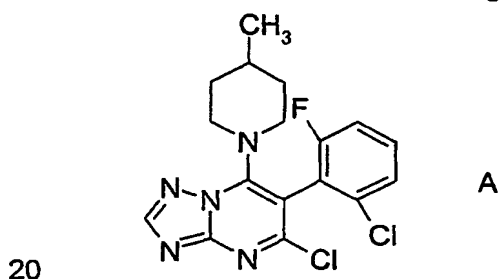


Tabelle A - Einzelwirkstoffe

Beispiel	Wirkstoff	Wirkstoffkonzentration in der Spritzbrühe [ppm]	Wirkungsgrad in % der unbehandelten Kontrolle
1	Kontrolle (unbehandelt)	-	(83% Befall)
2	I (Orysastrobin)	4 0,25	28 0
3	II	4 1	52 3
4	Vergleich A	4 1	28 0
5	Vergleich B	4 1	52 28

Tabelle B – erfindungsgemäße Mischungen

Beispiel	Wirkstoffmischung Konzentration Mischungsverhältnis	beobachteter Wirkungsgrad	berechneter Wirkungsgrad*)
6	I + II 0,25 + 4 ppm 1:16	82	52
7	I + II 1 + 0,25 ppm 4:1	76	30

*) berechneter Wirkungsgrad nach der Colby-Formel

- 5 Tabelle C – Vergleichsversuche – Mischungen mit den in EP-A 988 790 für Mischungen mit Strobilurinderivaten vorgeschlagenen Verbindungen A und B

Beispiel	Wirkstoffmischung Konzentration Mischungsverhältnis	beobachteter Wirkungsgrad	berechneter Wirkungsgrad*)
8	I + A 0,25 + 4 ppm 1 : 16	0	28
9	I + A 1 + 0,25 ppm 4:1	0	28
10	I + B 0,25 + 4 ppm 1 : 16	40	52
11	I + B 1 + 0,25 ppm 4:1	28	48

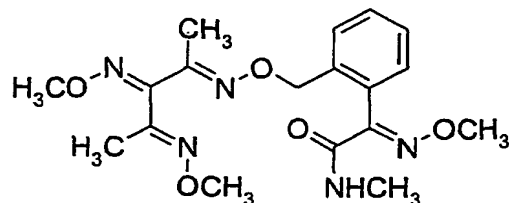
*) berechneter Wirkungsgrad nach der Colby-Formel

- 10 Aus den Ergebnissen der Versuche geht hervor, dass die erfindungsgemäßen Mischungen von Orysastrobins mit dem Triazolopyrimidinderivat II eine deutlich erhöhte Wirksamkeit zeigen, während bei vergleichbaren Aufwandmengen die Mischungen mit den in EP-A 988 790 vorgeschlagenen Verbindungen A und B höchstens nur schwach aktiv sind.

Patentansprüche:

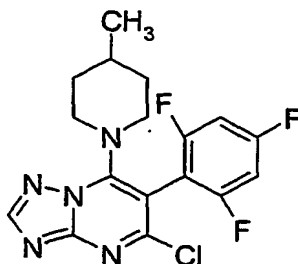
- ### 1. Fungizide Mischungen, enthaltend als aktive Komponenten

5 1) die Verbindung der Formel I,



und

2) die Verbindung der Formel II,



in einer synergistisch wirksamen Menge.

2. Fungizide Mischungen gemäß Anspruch 1, enthaltend die Verbindung der Formel I und die Verbindung der Formel II in einem Gewichtsverhältnis von 100:1 bis 1:100.
3. Fungizides Mittel, enthaltend einen flüssigen oder festen Trägerstoff und eine Mischung gemäß Anspruch 1 oder 2.
4. Verfahren zur Bekämpfung von reispfadenförmigen Schadpilzen, dadurch gekennzeichnet, dass man die Pilze, deren Lebensraum oder die vor Pilzbefall zu schützenden Pflanzen, den Boden oder Saatgüter mit einer wirksamen Menge der Verbindung I und der Verbindung II gemäß Anspruch 1 in synergistisch wirksamen Mengen behandelt.
5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass man die Verbindungen I und II gemäß Anspruch 1 gleichzeitig, und zwar gemeinsam oder getrennt, oder nacheinander ausbringt.

6. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass man die Mischung gemäß Ansprüchen 1 oder 2 in einer Menge von 5 g/ha bis 2000 g/ha aufwendet.
- 5 7. Verfahren nach Ansprüchen 4 und 5, dadurch gekennzeichnet, dass man die Mischung gemäß Ansprüchen 1 oder 2 in einer Menge von 0,001 bis 1 g/kg Saatgut anwendet.
8. Verfahren nach Ansprüchen 4 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass der Schadpilz *Pyricularia oryzae* bekämpft wird.
- 10 9. Saatgut, enthaltend die Mischung gemäß Ansprüchen 1 oder 2 in einer Menge von 0,001 bis 1 g/kg.
- 15 10. Verwendung der Verbindung I und der Verbindung II gemäß Anspruch 1 zur Herstellung eines zur Bekämpfung von reispathogenen Schadpilzen geeigneten Mittels.

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
3. Juni 2004 (03.06.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/045283 A3

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **A01N 43/90 //**
(A01N 43/90, 37:50)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/012776

(22) Internationales Anmeldedatum:
14. November 2003 (14.11.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
102 53 587 15. November 2002 (15.11.2002) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): **BASF AKTIENGESELLSCHAFT** [DE/DE];
67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **TORMO I BLASCO**,
Jordi [ES/DE]; Carl-Benz-Str. 10-3, 69514 Laudenbach
(DE). **GROTE, Thomas** [DE/DE]; Im Hoehnhausen
18, 67157 Wachenheim (DE). **AMMERMANN, Eberhard**
[DE/DE]; Von-Gagern-Str.2, 64646 Heppenheim
(DE). **STIERL, Reinhard** [DE/DE]; Jahnstr. 8, 67251

Freinsheim (DE). **STRATHMANN, Siegfried** [DE/DE];
Donnersbergstr.9, 67117 Limburgerhof (DE). **SCHÖFL**,
Ulrich [DE/DE]; Erlenstr. 8, 68782 Brühl (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: **BASF AKTIENGE-
SELLSCHAFT**; 67056 Ludwigshafen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,
CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE,
GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR,
KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK,
MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT,
RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR,
TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO Patent (BW, GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE,
DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL,
PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG,
CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

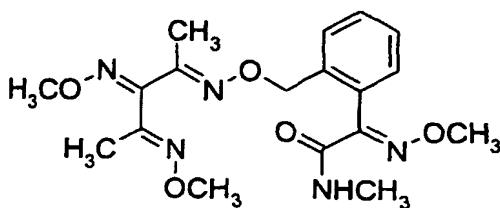
Veröffentlicht:

— mit internationalem Rechenbericht

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

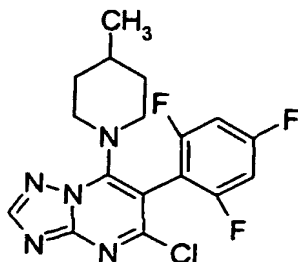
(54) Title: FUNGICIDAL MIXTURES FOR CONTROLLING RICE PATHOGENS

(54) Bezeichnung: FUNGIZIDE MISCHUNGEN ZUR BEKÄMPFUNG VON REISPATHOGENEN



(I)

(57) Abstract: The invention relates to fungicidal mixtures for controlling rice pathogens, said mixtures containing 1) the compound of formula (I), and 2) the compound of formula (II), as active constituents in a synergistically effective quantity. The invention also relates to methods for controlling pathogenic fungi using mixtures containing compound (I) and compound (II), to the use of compounds (I) and (II) for producing such mixtures, and to agents containing said mixtures.



(II)

(57) Zusammenfassung: Fungizide Mischungen zur Bekämpfung von Reispathogenen, enthaltend als aktive Komponenten: 1) die Verbindung der Formel (I), und 2) die Verbindung der Formel (II), in einer synergistisch wirksamen Menge, Verfahren zur Bekämpfung von Schadpilzen mit Mischungen der Verbindung (I) mit der Verbindung (II), die Verwendung der Verbindungen (I) und (II) zur Herstellung derartiger Mischungen sowie Mittel, die diese Mischungen enthalten.

WO 2004/045283 A3



(88) Veröffentlichungsdatum des internationalen
Recherchenberichts:

29. Juli 2004

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/12776

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 A01N43/90
 //(A01N43/90, 37:50)

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 A01N

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 98/46607 A (AMERICAN CYANAMID CO) 22 October 1998 (1998-10-22) cited in the application page 2 - page 3, line 15 page 7, line 8 - line 22 page 17, line 6 - line 13; example 2 page 23 - page 25; table II page 26	1-10
A	EP 0 988 790 A (AMERICAN CYANAMID CO) 29 March 2000 (2000-03-29) cited in the application paragraph '0001! - paragraph '0006! paragraph '0013! paragraph '0016! - paragraph '0017! claims 1,3-6; examples 12,27-32,35,37,38,40 ----- -/-	1-10

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *G* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

29 April 2004

Date of mailing of the international search report

12/05/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Muellners, W

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/12776

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 99/48367 A (SCHELBERGER KLAUS ; BASF AG (DE); LORENZ GISELA (DE); SAUTER HUBERT (D) 30 September 1999 (1999-09-30) cited in the application page 1 - page 5, line 39 page 14, line 25 - line 26 page 18, line 43 - page 20 -----	1-10
A	US 5 593 996 A (PEES KLAUS-JURGEN ET AL) 14 January 1997 (1997-01-14) column 1, line 6 - line 45; examples 225,226 -----	1-10
A	US 6 268 371 B1 (SIEVERDING EWALD ET AL) 31 July 2001 (2001-07-31) column 1, line 1 - line 39; claims 1,4; examples -----	1-10

PCT/EP 03/12776

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (January 2004)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/12776

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5593996	A	PL 171579 B1	30-05-1997
		PT 782997 T	29-09-2000
		RU 2089552 C1	10-09-1997
		SG 47563 A1	17-04-1998
		ZA 9210043 A	28-07-1993
US 6268371	B1	31-07-2001	US 2002111380 A1
			15-08-2002

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/12776

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 A01N43/90
//(A01N43/90,37:50)

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 A01N

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 98/46607 A (AMERICAN CYANAMID CO) 22. Oktober 1998 (1998-10-22) in der Anmeldung erwähnt Seite 2 - Seite 3, Zeile 15 Seite 7, Zeile 8 - Zeile 22 Seite 17, Zeile 6 - Zeile 13; Beispiel 2 Seite 23 - Seite 25; Tabelle II Seite 26	1-10
A	EP 0 988 790 A (AMERICAN CYANAMID CO) 29. März 2000 (2000-03-29) in der Anmeldung erwähnt Absatz '0001! - Absatz '0006! Absatz '0013! Absatz '0016! - Absatz '0017! Ansprüche 1,3-6; Beispiele 12,27-32,35,37,38,40	1-10

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

G Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

29. April 2004

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

12/05/2004

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Muellners, W

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 99/48367 A (SCHELBERGER KLAUS ; BASF AG (DE); LORENZ GISELA (DE); SAUTER HUBERT (D) 30. September 1999 (1999-09-30) in der Anmeldung erwähnt Seite 1 - Seite 5, Zeile 39 Seite 14, Zeile 25 - Zeile 26 Seite 18, Zeile 43 - Seite 20 -----	1-10
A	US 5 593 996 A (PEES KLAUS-JURGEN ET AL) 14. Januar 1997 (1997-01-14) Spalte 1, Zeile 6 - Zeile 45; Beispiele 225,226 -----	1-10
A	US 6 268 371 B1 (SIEVERDING EWALD ET AL) 31. Juli 2001 (2001-07-31) Spalte 1, Zeile 1 - Zeile 39; Ansprüche 1,4; Beispiele -----	1-10

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/12776

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9846607 A	22-10-1998	AT 202779 T	15-07-2001
		AU 6576898 A	11-11-1998
		DE 69801048 D1	09-08-2001
		DE 69801048 T2	14-03-2002
		DK 975634 T3	24-09-2001
		EP 0975634 A1	02-02-2000
		ES 2160408 T3	01-11-2001
		GR 3036714 T3	31-12-2001
		PT 975634 T	28-12-2001
		WO 9846607 A1	22-10-1998
		ZA 9803055 A	11-10-1999
EP 0988790 A	29-03-2000	AT 240648 T	15-06-2003
		DE 69908052 D1	26-06-2003
		DE 69908052 T2	27-11-2003
		DK 988790 T3	22-09-2003
		EP 0988790 A1	29-03-2000
		ES 2203021 T3	01-04-2004
		PT 988790 T	31-10-2003
		SI 988790 T1	31-10-2003
WO 9948367 A	30-09-1999	AU 3416899 A	18-10-1999
		BR 9909001 A	28-11-2000
		CA 2323598 A1	30-09-1999
		CN 1294487 T	09-05-2001
		WO 9948367 A1	30-09-1999
		EP 1065930 A1	10-01-2001
		ID 26019 A	16-11-2000
		JP 2002507552 T	12-03-2002
		TW 548078 B	21-08-2003
US 5593996 A	14-01-1997	AT 159256 T	15-11-1997
		AT 192154 T	15-05-2000
		AU 667204 B2	14-03-1996
		AU 3043592 A	01-07-1993
		BR 9205172 A	06-07-1993
		CA 2086404 A1	01-07-1993
		CN 1075144 A ,B	11-08-1993
		CN 1141119 A ,B	29-01-1997
		DE 69222746 D1	20-11-1997
		DE 69222746 T2	12-02-1998
		DE 69230977 D1	31-05-2000
		DE 69230977 T2	09-11-2000
		DK 550113 T3	09-02-1998
		DK 782997 T3	07-08-2000
		EP 0550113 A2	07-07-1993
		EP 0782997 A2	09-07-1997
		ES 2108727 T3	01-01-1998
		ES 2147411 T3	01-09-2000
		GR 3025920 T3	30-04-1998
		GR 3033916 T3	30-11-2000
		HK 1010105 A1	23-06-2000
		HU 63305 A2	30-08-1993
		IL 104244 A	13-07-1997
		JP 3347170 B2	20-11-2002
		JP 5271234 A	19-10-1993
		NZ 245581 A	26-07-1995
		PL 297160 A1	06-09-1993

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/12776

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 5593996 A		PL 171579 B1 PT 782997 T RU 2089552 C1 SG 47563 A1 ZA 9210043 A	30-05-1997 29-09-2000 10-09-1997 17-04-1998 28-07-1993
US 6268371 B1	31-07-2001	US 2002111380 A1	15-08-2002